

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-344861

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/24

B32B 15/08

B32B 17/04

B32B 27/38

C08J 5/24

C08K 5/49

C08L 63/00

(21)Application number : 11-156621

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1999

(72)Inventor : TOBISAWA AKIHIKO

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition for a laminate having high flame retardancy without using a halogenated compound.

SOLUTION: The composition comprises essentially (A) a non-halogenated bisphenol A or bisphenol F epoxy resin having an epoxy equivalent of 1,500 to 3,000, (B) a non-halogenated liquid bisphenol A or bisphenol F epoxy resin having an epoxy equivalent of 150 to 200, (C) a novolak epoxy resin, (D) a curing agent for the epoxy resins, and (E) a phosphorus compound which does not contain a halogen atom in the molecule. The composition is desirable for a prepreg and a laminate.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 1500-3000 and which is not halogenated, (B) A liquefied bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 150-200 and which is not halogenated, (C) A flame retardant resin composition becoming considering novolak epoxy resin, the (D) epoxy resin hardener, and the Lynn content compound that does not contain halogen in (E) intramolecular as an essential ingredient.

[Claim 2](D) A resin composition given in being [an epoxy resin hardener of an ingredient / phenol aralkyl resin] claim 1.

[Claim 3](E) The resin composition according to claim 1 or 2 whose Lynn content compound which does not contain halogen in intramolecular of an ingredient is 9,10-dihydro-9-oxa 10-phosphorphenanthrene 10-oxide.

[Claim 4]Prepreg making the resin composition according to claim 1, 2, or 3 come to impregnate a substrate.

[Claim 5]A laminate sheet or a metallic foil tension laminate sheet characterized for the prepreg according to claim 4 by one sheet thru/or piling up two or more sheets and carrying out heat pressure molding.

[Translation done.]

are not responsible for any

id by the use of this translation.

ent has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

the word which can not be translated.

ings, any words are not translated.

DESCRIPTION

scription of the invention]

Invention] This invention relates to the prepreg and the laminate sheet using the resin composition which have the fire retardancy which was excellent even if it did not use a halogen series flame

ermosetting resin represented by the epoxy resin etc. is widely used for electrical and electronic equipment part article, etc. from the outstanding characteristic, and in order to secure a fire, fire retardancy is given in many cases. As for flameproofing of these resin, it was common to halogen containing compounds, such as brominated epoxy resin, conventionally. Although these aining compounds have advanced fire retardancy, when it decomposes under oxygen existence, an mine compound not only may separate corrosive bromine and a hydrogen bromide by a pyrolysis, a toxic high poly bromine dibenzofuran and polydibromobenzoxine. Disposal of the superannuation containing bromine is very difficult. Since it is such, phosphorus compounds are examined as fire placed with bromine content fire retardant.

ntioned above, flameproofing is realizable with phosphorus compounds. Polyphosphoric acid corded to disassembly of phosphorus compounds, and heat condensation, the polyphosphoric acid ionic on the surface of an epoxy resin, and the mechanism produces adiabatic efficiency and an aining effect, and, as a result, prevents combustion.

er, since phosphorus compounds have a fault which absorbs water easily, it is difficult to add so ily reason, it is necessary to carry out flameproofing of the resin structure. Although the epoxy ce is also the structure which does not burn easily highly, if it adds many novolak-epoxy-resin flameproofing of the direction of novolak epoxy resin can be carried out. However, there is a fault to on power will fail to if a novolak-epoxy-resin ingredient increases, and solder heat resistance falls

to be Solved by the invention] This invention is made as a result of examination that such a problem ived, and is a thing.

g the laminate sheet obtained from the resin composition and prepreg which aim at making fire ival and making sufficient adhesion and solder heat resistance reveal without using a halogen mpound by using the purpose, and have advanced fire retardancy, and its prepeg.

olving the Problem] A bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose (A) oxy equivalents of this invention are 1500-3000 and which is not halogenated, (B) A liquefied ype epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 150-200 ot halogenated, (C) It is related with a resin composition becoming considering novolak epoxy i epoxy resin hardener, and the Lynn content compound that does not contain halogen in (E) r as an essential ingredient. And it is related with a laminate sheet or a metallic foil tension et piling up one or more sheets, making said prepreg suit and carrying out i prepreg making a me to be impregnated with said resin composition, and i heat pressing further.

ar that this invention person may solve the above-mentioned technical problem, as a result of earch wholeheartedly, as an epoxy resin, A bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy weight per epoxy equivalents are 1500-3000 and which is not halogenated, and a liquefied bisphenol resin whose weight per epoxy equivalents are 150-200 and which is not halogenated. Or it found

out revealing sufficient fire retardancy without using together bisphenol F type epoxy resin and novolak epoxy resin, and being simultaneously satisfied with using the Lynn content compound further of adhesion power and heat resistance and using a halogenated compound.

[0008] By using the Lynn content compound as mentioned above, even if it does not use a halogenated compound, flameproofing can be carried out. However, since it will become easy to absorb moisture if the Lynn content compound is blended so much, solder heat resistance falls. For this reason, it is necessary to make resin structure into structure which does not burn easily, and to decrease an addition of the Lynn content compound. [0009] As an epoxy resin used for a laminate sheet etc., a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, or novolak epoxy resin is raised, and these are used together in many cases. Among these, it is easy to carbonize benzene ring content highly, and since heat resistance is also high, novolak epoxy resin does not burn easily. For this reason, fire retardancy can be improved if an addition of novolak epoxy resin is increased.

However, if an addition of novolak epoxy resin is increased, resin will become weak and adhesion will fall. [0010] What is necessary is just to enlarge a weight per epoxy equivalent of a bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin to be used, in order to prevent a fall of adhesion. It exceeds in adhesion that a hardened material is dramatically soft since a bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 1500-3000 and which is not halogenated has very long chain length, and it is hard to produce a crack etc.

[0011] Although viscosity is very high and spreading to substrates, such as glass fabrics, is difficult for a bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 1500-3000 and which is not halogenated, Viscosity falls because a weight per epoxy equivalent uses together a liquefied bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin which is 150-200 and which is not halogenated, and spreading becomes easy. Since a weight per epoxy equivalent is small and a bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 150-200 has a short distance between the points constructing a bridge, crosslinking density is not reduced, and heat resistance does not fall.

[0012] As for a bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose (A) weight per epoxy equivalents used by this invention are 1500-3000 and which is not halogenated, it is preferred among total quantity 100 weight section of an epoxy resin that it is 10 - 40 weight section. Less than ten weight sections are not enough as adhesion power of resin, and if 40 weight sections are exceeded, heat resistance will come to fall and it will become easy to burn. As for a weight per epoxy equivalent, when heat resistance is taken into consideration, about 1500 are preferred, and as for a weight per epoxy equivalent, about 3000 are preferred when adhesion power is taken into consideration. A bisphenol A type epoxy resin is preferred in taking heat resistance into consideration, and when burning resistance is taken into consideration, bisphenol F type epoxy resin is preferred.

[0013] As for a liquefied bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose (B) weight per epoxy equivalents used by this invention are 150-200 and which is not halogenated, it is preferred among total quantity 100 weight section of an epoxy resin that it is 5 - 30 weight section. In less than five weight sections, since viscosity of resin will become [both] low and spreading will become difficult if viscosity of resin becomes high and exceeds 30 weight sections, it is not desirable. A bisphenol A type epoxy resin is preferred in taking heat resistance into consideration, and when burning resistance is taken into consideration, bisphenol F type epoxy resin is preferred.

[0014] As for (C) novolak epoxy resin used by this invention, it is preferred among total quantity 100 weight section of an epoxy resin that it is 30 - 60 weight section. Less than 30 weight sections are not enough as fire retardancy, and if 60 weight sections are exceeded, resin becomes weak firmly and is not preferred.

[0015] As for the (D) epoxy resin hardener used by this invention, an aromatic amine compound, an acid anhydride, novolak resin, etc. are raised. It is desirable from having heat resistance and adhesion which are the structure which phenol aralkyl resin tends to carbonize when flameproofing of resin is taken into consideration, and were excellent.

[0016] As a Lynn content compound which does not contain halogen in (E) intramolecular used by this invention, Triethyl phosphate, triethyl phosphate, tributyl phosphate, Tri-2-ethylhexyl phosphate, tributoxylethyl phosphate, Triphenyl phosphate, triresyl phosphate, trixylenyl phosphate, Cresylic phenyl phosphate, xylenyl diphenyl phosphate, Although condensed-phosphoric-acid ester, such as phosphoric ester, such as 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, tris (2, 6 dimethylphenyl) phosphate, and resorcinol diphenyl phosphate, and dialkyl hydroxymethyl phosphonate, etc. are illustrated, it is not limited to in particular these. In order not to spoil the characteristic which was excellent in an epoxy resin, a thing reacted to an epoxy resin is desirable especially.

[0017] A bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose (A) weight per epoxy equivalents which a flame retardant resin composition of this invention mentioned above are 1500-3000 and which is not

(B) A liquefied bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight percents are 150-200 and which is not halogenated, (C) Although novolac epoxy resin, the (D) epoxy resin, and the Linn content compound that does not contain halogen in (E) intramolecular are used as ingredient, in a range which is not contrary to the purpose of this invention, adding an ingredient of curing agents, a hardening accelerator, a coupling agent, and others does not interfere. When an epoxy resin composition of this invention is used with various gaseation, when a substrate is a solvent is usually used. Although a solvent used needs to show good solubility to a part of a poor solvent may be used in the range which does not have an adverse effect. Ink for printed wired boards can be obtained by applying and impregnating substrates, such as glass woven glass fabric, or cloth that makes it an ingredient except glass, with a varnish produced by flame retardant resin composition of this invention in a solvent, and making it dry at 80-200 °C. for carrying out heat pressing of the prepreg and manufacturing a printed wired board, a flame retardant resin composition of this invention is a thermosetting resin composition which has advanced fire without adding a halogenated compound, and is used suitably for a laminate sheet etc.

refter, an example and a comparative example explain this invention concretely. Here, a "weight % of the weight" are shown a "part" and "%".

Example 1: 32.8 copies of bisphenol A type epoxy resins (Epicoat 1007 by an oil-recovery shell epoxy weight per epoxy equivalent 2106), 47.4 copies of cresol novolac epoxy resin (Epicon N-690 by Mitsui Chemicals, Inc., weight per epoxy equivalent 210), 19.8 copies of bisphenol F type epoxy resin by an oil-recovery shell epoxy company; weight per epoxy equivalent 170), Methyl Cellosolve was not alkyl resin (Mirex XLO-LL by Mitsui Chemicals, Inc.) 58.7 weight section, and 9,10-dihydro-9-phosphoranthrene 10-oxide 29 weight section, and the varnish was prepared so that it might of nonvolatile matter concentration.

Example 2: 100 copies of glass fabrics (0.18 mm in thickness, Nitto Boseki Co., Ltd. make) with 80 copies of resin content, it was made to dry with a 150 °C dryer for 5 minutes using this varnish, and the prepreg thick electrolytic copper foil was piled up and down, heat pressure molding was performed at 150 °C/cm² and the temperature of 190 °C for 120 minutes, and 1.2-mm-thick double-sided copper laminate sheet. About solder heat resistance and peel strength, it measured according to JIS C 280 °C solder heat resistance investigated the existence of the abnormalities of the appearance after being 240 °C solder tub for 120 seconds, after performing moisture absorption processing of boiling 240 °C for 120 seconds, a result are shown in Table 1.

Examples 3-4 and comparative examples 1-4: By the combination formula shown in Table 1 (EXAMPLE) (Comparative examples), double-sided copper clad laminate was created by the same method as Example 1 this. An evaluation result is combined and it is shown in Table 1 and 2. In the example shown in Table 1, strength is all strong and it turns out that it excels in burning resistance.

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ビスフェノールA型樹脂 ⁽¹⁾	32.8	32.8	31.0	31.5
ビスフェノールF型樹脂 ⁽²⁾	47.4	47.4	47.0	48.1
ビスフェノールA型樹脂 ⁽³⁾	19.8	19.8	22.0	20.1
ビスフェノールF型樹脂 ⁽⁴⁾	58.7	58.7	58.2	59.9
メチルセルロソルブ ⁽⁵⁾	29.0	29.0	28.7	29.4
エポキシ樹脂 ⁽⁶⁾	67.0	67.0	67.0	67.0
硬化剤 ⁽⁷⁾	2.3	2.3	2.2	2.3
硬化剤 ⁽⁸⁾	V-0	V-0	V-0	V-0
特性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
重量 ⁽⁹⁾	1.7	1.4	1.4	1.8

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ビスフェノールA型樹脂 ⁽¹⁾	32.8	32.8	31.0	31.5
ビスフェノールF型樹脂 ⁽²⁾	47.4	47.4	47.0	48.1
ビスフェノールA型樹脂 ⁽³⁾	19.8	19.8	22.0	20.1
ビスフェノールF型樹脂 ⁽⁴⁾	58.7	58.7	58.2	59.9
メチルセルロソルブ ⁽⁵⁾	29.0	29.0	28.7	29.4
エポキシ樹脂 ⁽⁶⁾	67.0	67.0	67.0	67.0
硬化剤 ⁽⁷⁾	2.3	2.3	2.2	2.3
硬化剤 ⁽⁸⁾	V-0	V-0	V-0	V-0
特性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
重量 ⁽⁹⁾	1.7	1.4	1.4	1.8

[0026] Table 1. And the notes of Table 2. (1) Epicoat 1007 by an oil recovery shell epoxy company, Epicoat 4007 by a weight per epoxy equivalent 2106(2) oil-recovery shell epoxy company, N-690 weight per epoxy equivalent Epicon 210 by weight per epoxy equivalent 2050(3) Dainippon Ink & Chemicals, Inc. (4) Epicoat 828 by an oil recovery shell epoxy company, Epicoat 807 by a weight per epoxy equivalent 190(5) oil-recovery shell epoxy company, mirex XLO-LL by weight per epoxy equivalent 170(6) Mitsui Chemicals, Inc., Hydroxyl equivalent 175(7) 9,10-dihydro-9-oxa 10-phosphoranthrene 10-oxide (8) oil-recovery shell epoxy company make Epicoat 1001, 4001 weight per epoxy equivalent Epicoat 478 by a weight per epoxy equivalent 475(9) oil-recovery shell epoxy company[0027]

[Effect of the invention] The flame retardant resin composition of this invention has advanced fire retardancy, without adding a halogenated compound, and provides a thermosetting resin composition new as a non halogen material demanded from now on.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344861

(P2000-344861A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24	4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
17/04		17/04	A 4 J 0 0 2
27/38		27/38	4 J 0 3 6
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-156621

(22) 出願日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 飛澤 昇彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン含有化合物を使用することなく高度な難燃性を有する積層板用エポキシ樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 (A) エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、

(B) エポキシ当量が150~200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であり、プリプレグ及び積層板用として好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ当量が1500～3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、

(B) エポキシ当量が150～200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (D) 成分のエポキシ樹脂硬化剤がフェノールアラキル樹脂であること請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (E) 成分の分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物が9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項5】 請求項4記載のプリプレグを1枚ないし複数枚重ね合わせ、加熱加圧成形してなることを特徴とする積層板又は金属箔張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有する樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板に関するものである。

【0002】エポキシ樹脂等に代表される熱硬化性樹脂はその優れた特性から電気及び電子機器部品等に広く使用されており、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている場合が多い。これらの樹脂の難燃化は従来臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン含有化合物を用いることが一般的であった。これらのハロゲン含有化合物は高度な難燃性を有するが、芳香族臭素化合物は熱分解で腐食性の臭素、臭化水素を分離するだけでなく、酸素存在下で分解した場合に毒性の高いポリブロムジベンゾフラン、及びポリジブロモベンゾオキシンを形成する可能性がある。また、臭素を含有する老朽廃材の処分は極めて困難である。このような理由から臭素含有難燃剤に代わる難燃剤としてリン化合物が検討されている。

【0003】前述のように、リン化合物によって難燃化を実現できる。その機構は、リン化合物の分解および熱縮合によってポリリン酸が生成し、そのポリリン酸がエポキシ樹脂の表面に被膜を生成し、断熱効果、酸素遮断効果を生じ、その結果、燃焼を防ぐというものである。

【0004】しかしながら、リン化合物は吸水しやすい欠点があるため、多量に添加することは困難である。このため樹脂構造を難燃化する必要がある。一般に積層板に用いられるエポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂であるが、ノボラック

エポキシ樹脂の方が耐熱性も高く燃焼しにくい構造であるため、ノボラックエポキシ樹脂成分を多く添加すれば難燃化できる。しかしながらノボラックエポキシ樹脂成分が多くなれば密着力が低下し、半田耐熱性が著しく低下する欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、リン含有化合物を用いることによってハロゲン含有化合物を使用しないで難燃性を発現させ、かつ十分な密着性と半田耐熱性を発現させることを目的とするもので、高度な難燃性を有する樹脂組成物、プリプレグ及びそのプリプレグから得られた積層板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エポキシ当量が1500～3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量が150～200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。そして、前記樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ、さらに前記プリプレグを1枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする積層板又は金属箔張積層板に関するものである。

【0007】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂として、エポキシ当量が1500～3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂とエポキシ当量が150～200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂を併用し、さらにリン含有化合物を使用することで、密着力と耐熱性を同時に満足し、かつハロゲン化合物を使用しないで十分な難燃性を発現することを見いだした。

【0008】前述のようにリン含有化合物を使用することで、ハロゲン化合物を使用しなくても難燃化できる。しかしリン含有化合物を多量に配合すると吸湿しやすくなるため半田耐熱性が低下する。このため樹脂構造を燃焼しにくい構造にし、リン含有化合物の添加量を減少させる必要がある。

【0009】積層板等に使用されるエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、あるいはノボラックエポキシ樹脂があげられ、これらを併用することが多い。このうちノボラックエポキシ樹脂はベンゼン環含有率が高く炭化しや

すく、また耐熱性も高いため燃焼しにくい。このため、ノボラックエポキシ樹脂の添加量を多くすれば難燃性を向上できる。しかしながらノボラックエポキシ樹脂の添加量を多くすれば、樹脂が脆くなり密着性が低下する。

【0010】密着性の低下を防ぐためには、用いるビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂のエポキシ当量を大きくすればよい。エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂は鎖長が非常に長いため硬化物は非常に軟らかく、クラック等を生じにくく密着性に優れている。

【0011】エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂は粘度が非常に高くガラスクロス等の基材への塗布が困難であるが、エポキシ当量が150~200であるハロゲン化されていない液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を併用することで粘度が下がり、塗布が容易となる。またエポキシ当量が150~200であるビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂はエポキシ当量が小さく架橋点間距離が短いため架橋密度を低下させず、耐熱性が低下しない。

【0012】本発明で用いる(A)エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂はエポキシ樹脂の合計量100重量部中、10~40重量部であることが好ましい。10重量部未満では樹脂の密着力が十分でなく、40重量部を越えると耐熱性が低下するようになり、また燃焼しやすくなる。耐熱性を考慮するとエポキシ当量は1500程度が好ましく、密着力を考慮するとエポキシ当量は3000程度が好ましい。耐熱性を考慮するとビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、耐燃性を考慮するとビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0013】本発明で用いる(B)エポキシ当量が150~200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の合計量100重量部中、5~30重量部であることが好ましい。5重量部未満では樹脂の粘度が高くなり、30重量部を越えると樹脂の粘度が低くなりともに塗布が困難となるため好ましくない。耐熱性を考慮するとビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、耐燃性を考慮するとビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0014】本発明で用いる(C)ノボラックエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の合計量100重量部中、30~60重量部であることが好ましい。30重量部未満では難燃性が十分でなく、60重量部を越えると樹脂が堅く

脆くなり好ましくない。

【0015】本発明で用いる(D)エポキシ樹脂硬化剤は、芳香族アミン化合物、酸無水物、ノボラック樹脂などがあげられる。樹脂の難燃性を考慮するとフェノールアラキル樹脂が炭化しやすい構造であり、また優れた耐熱性及び密着性を有することから好ましい。

【0016】本発明で用いる(E)分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリス(2,6ジメチルフェニル)ホスフェート、レゾルシンジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、ジアルキルヒドロキシメチルホスホネート等の縮合リン酸エステル等が例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。エポキシ樹脂の優れた特性を損なわないためには、エポキシ樹脂と反応するものが望ましく、特に、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキソドが望ましい。

【0017】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述した(A)エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(B)エポキシ当量が150~200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C)ノボラックエポキシ樹脂、(D)エポキシ樹脂硬化剤、及び(E)分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤、その他の成分を添加することは差し支えない。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物は種々の形態で利用されるが、基材に含浸する際には通常溶剤が使用される。用いられる溶剤は組成の一部に対して良好な溶解性を示すことが必要であるが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。

【0019】本発明の難燃性樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスにはガラスクロス、ガラス不織布、あるいはガラス以外を成分とする布等の基材に塗布、含浸させ、80~200℃で乾燥させることによりプリント配線板用アブリレグを得ることが出来る。アブリレグは加熱加圧してプリント配線板を製造することに用いられるが、本発明の難燃性樹脂組成物はハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有する熱硬化性樹脂組成物であり、積層板等に好適に使用されるものである。

【0020】

【実施例】以下、本発明について実施例及び比較例により具体的に説明する。ここで、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0021】(実施例1)ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エポコート1007:エポキシ当量2106)32.8部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690:エポキシ当量210)47.4部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エポコート807:エポキシ当量170)19.8部、フェノールアラキル樹脂(三井化学社製ミレックスXLC-LL)58.7重量部、及び9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキンド29重量部にメチルセルソルブを加え、不揮発分濃度60%となるようにワニスを調製した。

【0022】このワニスを用いて、ガラスクロス(厚さ0.18mm、日東紡績(株)製)100部にワニス固形分で80部含浸させて、150℃の乾燥機で5分乾燥

させ、樹脂含有量44.4%のアブリレグを作成した。上記アブリレグを6枚を重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm²、温度190℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。得られた積層板の難燃性は、UL-94規格に従い垂直方により評価した。半田耐熱性、ピール強度についてはJIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。配合処方及び結果を表1に示す。

【0023】(実施例2~4、及び比較例1~4)表1(実施例)及び表2(比較例)に示した配合処方により、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張積層板を作成した。評価結果を併せ表1及び表2に示す。表1に示す実施例では、いずれもピール強度が強く、かつ耐燃性に優れていることがわかる。

【0024】

【表1】

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合部 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ⁽¹⁾	32.8	32.8		
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁽⁵⁾			31.0	31.8
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 ⁽²⁾	47.4	47.4	47.0	48.1
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ⁽¹⁾			22.0	
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁽⁵⁾	19.8	19.8		20.1
	フェノールアラキル樹脂 ⁽⁶⁾	58.7	52.0	58.2	59.6
	HCA ⁽⁷⁾	29.0		28.7	29.4
特 性	トリフェニルホスフェイト		67.0		
	リン成分(重量部)	2.3	2.8	2.2	2.3
	耐燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ピール強度(KN/m)	1.7	1.4	1.7	1.8

【0025】

【表2】

項 目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合部 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ⁽¹⁾	34.7	34.1		40.5
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁽⁵⁾			34.8	
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 ⁽²⁾	15.2	15.3	15.2	59.9
	フェノールアラキル樹脂 ⁽⁶⁾	35.1	43.9	35	51.9
	HCA ⁽⁷⁾	27.1		27	28
	トリフェニルホスフェイト		54.2		
	リン成分(重量部)	2.4	2.6	2.4	2.3
特 性	耐燃性試験(UL94)	HB	HB	HB	V-0
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	ピール強度(KN/m)	1.4	1.4	1.3	0.8

【0026】表1及び表2の注

(1) 油化シェルエポキシ社製エポコート1007、エポキシ当量2105

(2) 油化シェルエポキシ社製エポコート4007、エポキシ当量2050

(3) 大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690、エポキシ当量210

(4) 油化シェルエポキシ社製エポコート828、エポキシ当量190

(5) 油化シェルエポキシ社製エポコート807、エポキシ当量170

(6) 三井化学(株)製ミレックスXLC-LL、水酸基当量175

(7) 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホス

アフェナントレン-10-オキシド

(8) 油化シェルエポキシ社製エビコート1001、エ
ポキシ当量475

(9) 油化シェルエポキシ社製エビコート4001、エ
ポキシ当量478

【0027】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物はハロゲン化
化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、今後要求
されるノンハロゲン材料として新規な熱硬化性樹脂組成
物を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 08 K 5/49

C 08 K 5/49

C 08 L 63/00

C 08 L 63/00

B

C

F クラーム(参考) 4F072 AA05 AA07 AB09 AB28 AD23

AE07 AF16 AG03 AG17 AG19

AH02 AH21 AJ04 AL12

4F100 AB01B AB33B AG00A AH03A

AH07A AK33A AK33H AK53A

BA01 BA02 CA02A DG11A

DH01A EJ82A GB43 JJ03

4J002 CD05W CD05X CD06Y CE004

EW006 FD136 FD144 GF00

4J036 AA01 AA02 FA04 FB07 JA08